(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 9. August 2001 (09.08.2001)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/56536 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: 7/11, 7/00

A61K 7/06,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/00958

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. Januar 2001 (30.01.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 04 769.6 3. Februar 2000 (03.02.2000) Di

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Abt. RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEINMETZ, Uwe [DE/DE]; Georgenstrasse 85, 64274 Reinheim (DE). STARKE, Thomas [DE/DE]; Im Wiesengrund 35, 64367 Muehltal (DE). STEIGERWALD, Franz [DE/DE]; Goethestrasse 8, 64347 Griesheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE-SELLSCHAFT; Abt. RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f
  ür Änderungen der Anspr
  üche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPACT HAIRSPRAY PRODUCT CONSISTING OF HAIRSPRAY CONCENTRATE, CONTAINER AND FINE SPRAY PUMP WITH PRE-PRESSURIZATION

(54) Bezeichnung: KOMPAKTHAARSPRAYPRODUKT BESTEHEND KONZENTRAT, BEHÄLTER UND EINER FEINSPRÜHPUMPE MIT VORDRUCKAUFBAU

(57) Abstract: The invention relates to a compact hairspray product consisting of hairspray concentrate which is viscous enough to provide good sprayability and which contains at least one hair fixing polymer, an alcohol solvent for the hair-fixing polymer, at least one organic solvent additive which enables the viscosity of the concentrate to be reduced and which increases the vapor pressure of the concentrate, and optionally a solvent additive which delays drying, a pressure-resistant and diffusion-tight container with respect to said concentrate, in addition to a fine spray pump with a cylinder area made of a swell-resistant material with respect to the organic solvent additive, a maximum lift of 0.12 ml and pre-pressurization.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Kompakthaarsprayprodukt bestehend aus einem Haarspraykonzentrat, welches eine Viskosität aufweist, die eine gute Versprühbarkeit ermöglicht und mit einem Gehalt an mindestens einem haarfestigenden Polymer, einem alkoholischen Lösungsmittel für das haarfestigende Polymer, mindestens einem die Viskosität des Konzentrats senkenden und den Dampfdruck des Konzentrats erhöhenden organischen Lösungsmittelzusatz und ggf. einem trocknungsverzögernden Lösungsmittelzusatz, einem druckfesten und gegenüber dem Konzentrat diffusionsdichten Behälter und einer Feinsprühpumpe mit einem Zylinderbereich aus einem gegenüber dem organischen Lösungsmittelzusatz quellresistenten Material, einem maximalen Hub von 0,12 ml und einem Vordruckaufbau.



WO 01/56536 PCT/EP01/00958

#### Beschreibung

Kompakthaarsprayprodukt bestehend aus Haarspraykonzentrat, druckfestem und diffusionsdichtem Behälter und einer Feinsprühpumpe mit Vordruckaufbau

Gegenstand der Erfindung ist ein Kompakthaarsprayprodukt bestehend aus einem Haarspraykonzentrat, einem druckfesten und diffusionsdichten Behälter und einer Feinsprühpumpe mit Vordruckaufbau.

10

Haarsprayprodukte werden üblicherweise entweder als in Aerosolbehältern abgefüllte, Treibgase enthaltende Aerosol-Sprays angeboten oder als treibgasfreie sogenannte Pumpsprays, welche mittels einer mechanischen 15 Sprühpumpe versprüht werden, wobei die Pumphubvolumina üblicherweise 120-190 μl betragen. Dabei kommt den Aerosol-Sprays aufgrund ihrer besseren Performance und ihren besseren Anwendungseigenschaften eine wesentlich 20 größere Bedeutung zu. Die klassischen Aerosolhaarsprays haben aber den Nachteil, dass sie produktbedingt ein relativ großes und unhandliches Format aufweisen. Dies bedingt wiederum wenig attraktive und schlecht gestaltbare Verpackungsformen. Üblich sind z.B. 250ml-Dosen aus Weißblech oder Aluminium in klassischer 25 Zylinderform. Das relativ große Format ist auf den vergleichsweise großen, keinen Wirkstoff enthaltenden, für das Treibmittel erforderlichen Gasraum zurückzuführen. Pumsprays kommen zwar ohne Treibmittel aus und es können daher im Vergleich zu Aerosoldosen 30 wenig voluminösere Verpackungen verwendet werden, aber dafür müssen deutliche Einbußen bei den Anwendungseigenschaften in Kauf genommen werden. Die

10

üblichen, bekannten Pumpsprays werden vom Anwender gegenüber den Aerosolsprays hauptsächlich als feuchter und gröber empfunden, sie haben eine längere Trocknungszeit und ein gröberes Tropfenspektrum. Der Marktanteil ist entsprechend gering. Darüberhinaus war es wegen der relativ geringen erreichbaren Konzentration an haarfestigenden Polymeren in Aerosolsprays und des hohen Kopfraumbedarfs bisher nicht möglich, kompakte Aerosol-Haarsprayprodukte herzustellen, die sowohl in den Anwendungseigenschaften als auch in der Ergiebigkeit an Aerosolsprays in den üblichen Packungsgrößen um 250 ml heranreichen.

Haarsprays werden üblicherweise in Form von Polymer-15 lösungen in alkoholischem Milieu verwendet. Die Polymerkonzentration ist hierbei relativ begrenzt. Nach Schrader, 'Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika', 2. Auflage, 1989, Seite 772, beträgt der typische Polymergehalt eines Haarsprays 2-4%. Ein erhöhter Polymerge-20 halt führt zu vielfältigen Problemen, welche insbesondere auf die stark ansteigende Viskosität der Zusammensetzung zurückzuführen sind. So steigt beispielsweise die Tröpfchengröße der versprühten Zusammensetzung bei Erhöhung der Harzkonzentration auf üblicher, alkoholi-25 scher Lösungsmittelbasis unakzeptabel auf größer 100  $\mu m$ an. Gute Pumphaarsprays haben eine mittlere Tröpfchengröße von ca. 80  $\mu$ m, je kleiner (z.B. 50  $\mu$ m) desto besser. Nachteile von zu großen Tropfen sind der sogenannte Nasseffekt, der sogenannte Perlenketteneffekt, 30 bei dem sich auf dem Haar sichtbare, schlecht verlaufende und schlecht trocknende perlenartige Tröpfchen bilden sowie lange Trocknungszeiten, schlechte Verteilung auf dem Haar, ein verschlechtertes Sprühbild etc. Neben der mittleren Tröpfchengröße ist auch die Tröpf-

20

25

30

chengrößenverteilung ausschlaggebend für die Qualität eines Haarsprays, da bereits eine relativ geringe Anzahl von sehr großen Tropfen erhebliche Nachteile bringt. Ein Maß für die Tröpfchengrößenverteilung sind die dv(50) bzw. dv(90) Werte. Diese Werte geben den maximalen Durchmesser an, den 50% bzw. 90% aller Tröpfchen besitzen. Für typische Aerosolhaarsprays liegt der durchschnittliche dv(50) Wert bei ca. 40  $\mu$ m und der durchschnittliche dv(90) Wert bei ca. 75 $\mu$ m. Bei typischen Pumphaarsprays liegt der durchschnittliche dv(50) Wert bei ca. 75  $\mu$ m und der durchschnittliche dv(90) Wert bei ca. 120  $\mu$ m. Insbesondere der dv(90) Wert sollte nicht über 140  $\mu$ m, vorzugsweise nicht über 130  $\mu$ m liegen. Ansonsten werden die Sprays als sehr nass empfunden.

Aus der EP 0 460 123 A ist ein einphasiges Lösungsmittelgemisch aus C2- bis C4-Alkoholen, Wasser und einem niederen Alkan, ausgewählt aus n-Pentan, n-Hexan und Isohexan bekannt. Dieses Lösungsmittelgemisch kann in Non-Aerosol Haarsprays eingesetzt werden. Haarspraykonzentrate und Kompakthaarsprays werden nicht beschrieben.

Wünschenswert sind daher kleine, kompakte Haarsprayprodukte, welche sowohl gegenüber üblichen Aerosol-Sprays als auch gegenüber üblichen Pumphaarsprays bei vergleichbarer Ergiebigkeit mit einem Bruchteil des Verpackungsvolumens auskommen, gleichzeitig aber in den Anwendungseigenschaften wie z.B. der Festigungsleistung und des Sprühverhaltens nicht die Nachteile der üblichen Pumphaarsprays aufweisen, sondern an die Eigenschaften der Aerosol-Sprays heranreichen und außerdem eine aus Umweltschutzgesichtspunkten wünschenswerte verbesserte VOC-Bilanz aufweisen.

20

25

Es wurde nun gefunden, dass die Aufgabe gelöst wird durch ein Kompakthaarsprayprodukt bestehend aus einem speziellen Haarspraykonzentrat, einem druckfesten und diffusionsdichten Behälter und einer speziellen Feinsprühpumpe mit Vordruckaufbau.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Kompakthaarsprayprodukt bestehend aus

- (A) einem Haarspraykonzentrat, welches eine Viskosität aufweist, die eine gute Versprühbarkeit ermöglicht und mit einem Gehalt an
  - (a1) mindestens einem haarfestigenden Polymer,
  - (a2) einem alkoholischen Lösungsmittel für das Polymer (a1),
  - (a3) mindestens einem die Viskosität des Konzentrats senkenden und den Dampfdruck des Konzentrats erhöhenden organischen Lösungsmittelzusatz und
  - (B) einem druckfesten und gegenüber dem Konzentrat (A) diffusionsdichten Behälter und
  - (C) einer Feinsprühpumpe mit
    - (c1) einem Zylinderbereich aus einem gegenüber dem organischen Lösungsmittelzusatz (a3) quellresistenten Material,
    - (c2) einem maximalen Hub von 0,12 ml und
    - (c3) einem Vordruckaufbau.

Das Haarspraykonzentrat enthält vorzugsweise zusätzlich einen trocknungsverzögernden Lösungsmittelzusatz (a4).

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist hervorragend dazu geeignet, um Haarsprayprodukte in kompakter Bauweise, beispielsweise mit einem Volumen von 40 bis 60 ml herzustellen, welche eine Ergiebigkeit aufweisen, die derjenigen von typischen 250-300 ml Aerosol-Haarspraydosen nahekommt.

Unter einem Kompakthaarsprayprodukt im Sinne der Erfindung wird ein Haarsprayprodukt verstanden, welches eine kompaktere Bauweise als ein typisches Aerosol-Haarspray, d.h. ein Füllvolumen von weniger als 250 ml, insbesondere von maximal 150 ml aufweist. Bevorzugte Füllvolumina betragen 10 bis 100 ml, insbesondere 20 bis 80 ml, besonders bevorzugt sind 40 bis 60 ml. Unter einem Haarspraykonzentrat im Sinne der Erfindung wird eine Zusammensetzung verstanden, welche mindestens ein haarfestigendes Polymer in einer Konzentration enthält, welche größer ist als diejenige von üblichen Haarsprays, die typischerweise bei 4 Gew.%, für Haarlacke bei 6 Gew.% liegt. Vorzugsweise ist die Polymerkonzentration größer als 8 Gew.%, besonders bevorzugt größer als 10 Gew.% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Die maximale Polymerkonzentration ist vorzugsweise 20 Gew. %.

20

25

10

15

Unter einer Viskosität, die eine gute Versprühbarkeit ermöglicht, wird im Sinne der Erfindung eine Viskosität verstanden, bei der die mittlere Tröpfchengröße der mit einer Feinsprühpumpe Seaquist-Perfect PZ1 / 100 HVT versprühten Zusammensetzung weniger als 100  $\mu$ m, vorzugsweise weniger als 80  $\mu$ m beträgt oder bei der der dv (90) Wert maximal 140  $\mu$ m, vorzugsweise maximal 130  $\mu$ m beträgt. Die mittlere Tröpfchengröße und die Tröpfchengrößenverteilung können beispielsweise bestimmt werden mit Hilfe eines Partikelmessgerätes auf Basis von Laserstrahlbeugung, z.B. eines Malvern Particle Sizer Messgerätes. Die bevorzugte kinematische Viskosität beträgt maximal 10 mm² s, besonders bevorzugt maximal 5 mm² s, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter RheoStress 100

WO 01/56536 PCT/EP01/00958

6

der Firma Haake bei einer Temperatur von 25°C und einem Schergefälle von 0,5 bis 1400 s<sup>-1</sup>.

Geeignete haarfestigende Polymere sind ausgewählt aus synthetischen oder natürlichen bzw. modifizierten natürlichen Polymeren, welche jeweils, nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben können. Es kann auch ein Gemisch mehrerer dieser Polymere eingesetzt werden. Unter haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wässriger, alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

15

Geeignete synthetische, nichtionische filmbildende, haarfestigende Polymere sind z.B. Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Vinylcaprolactams oder des N-Vinylformamids. Weitere geeignete synthetische filmbildende, 20 nicht-ionische, haarfestigende Polymere sind z.B. Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Akyponine® P 191 von der Firma CHEM-Y, Emmerich, oder Sepigel 305 von der Firma Seppic vertrieben werden; Polyvinylalkohole, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Elvanol® von Du Pont oder Vinol<sup>®</sup> 523/540 von der Firma Air Products vertrieben werden sowie Polyethylenglykol/Polypropylenglykol-Copolymere, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Ucon® der Union Carbide vertrieben werden.

Geeignete natürliche bzw. modifizierte natürliche, filmbildende Polymere mit haarfestigender Wirkung sind zum Beispiel Chitosan mit einem Molekulargewicht von 20.000 bis ca. 5 Millionen g/mol. Desweiteren können verschiedene Saccharidtypen verwendet werden wie Polysaccharide oder Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, welche beispielsweise unter dem Handelsnamen C-PUR® von der Firma Cerestar, Brüssel, vertrieben werden. Weitere geeignete, natürliche Polymere sind chinesisches Balsamharz, Guar bzw. Guarderivate und Cellulosederivate, z.B. Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, welche beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Nisso Sl® von der Firma Lehmann & Voss, Hamburg, vertrieben wird. Ein weiteres natürliches Polymer ist Schellack. Schellack kann in neutralisier-15 ter, teilneutralisierter oder unneutralisierter Form zum Einsatz kommen.

Geeignete anionische Polymere enthalten Säuregruppen,

die mit geeigneten Basen neutralisierbar sind. Die
Säuregruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus -COOH,
-SO<sub>3</sub>H, -OSO<sub>3</sub>H, -OPO<sub>2</sub>H und -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. Carbonsäuregruppen sind
besonders beorzugt. Die Säuregruppen liegen vorzugsweise zu 50 bis 100% in anionischer bzw. neutralisier
ter Form vor. Als Neutralisationsmittel können für
kosmetische Zwecke geeignete organische oder anorganische Basen verwendet werden. Beispiele für Basen sind
Aminoalkohole wie z.B. Aminomethylpropanol (AMP),
Triethanolamin oder Monoethanolamin und Ammoniak, NaOH

u.a..

Das haarfestigende anionische Polymer kann ein natürliches oder ein synthetisches Homo- oder Copolymer mit Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten sein,

PCT/EP01/00958

welches gegebenenfalls mit Comonomeren, die keine Säuregruppen enthalten, copolymerisiert ist. Geeignete Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine Säuregruppe tragen, insbesondere Carboxyvinylmonomere. Geeignete Säuregruppen enthaltende Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid oder deren Monoester, Fumarsäure oder deren Monoester, Aldehydocarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren. Geeignete anionische Polymere sind aber auch anionische Polyurethane.

Nicht mit Säuregruppen substituierte Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylpyrrolidon, Vinylester, Vinylalkohol, Propylenglykol oder Ethylenglykol, aminsubstituierte Vinylmonomere wie zum Beispiel Dialkylaminoalkylacrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylat, Monoalkylaminoalkylacrylat und Monoalkylaminoalkylmethacrylat, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

25

30

20

10

Geeignete anionische Polymere sind insbesondere unvernetzte oder mit polyfunktionellen Agenzien vernetzte Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Monomeren ausgewählt aus Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Acrylamiden, Methacrylamiden und Vinylpyrrolidon, Homopolymere der Crotonsäure sowie Copolymere der Crotonsäure mit Monomeren ausgewählt aus Vinylestern, Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern,

Acrylamiden, Methacrylamidensowie Copolymere mit Polyethylenoxid. Ein geeignetes natürliches Polymer ist beispielsweise Schellack.

Bevorzugte anionische Polymere sind vernetzte oder unvernetzte Vinylacetat/Crotonsäure Copolymere (INCI-Bezeichnung: VA/Crotonates Copolymer) und Vinylacetat/ Crotonsäure/Polyethylenoxid Copolymere. Ebenso bevorzugt sind partialveresterte Copolymere zwischen Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid, z.B. Methylvinyl-10 ether/Maleinsäuremonoethyl- oder -monobutylester Copolymer (INCI-Bezeichnungen: Ethylester of PVM/MA Copolymer, Butylester of PVM/MA Copolymer). Weitere geeignete anionische Polymere sind zum Beispiel Copolymere aus Acrylsäure, Alkylacrylaten und N-Alkylacryl-15 amid (INCI-Bezeichnung: Acrylates/Acrylamide Copolymer), insbesondere Acrylsäure/Ethylacrylat/N-t-Butylacrylamid Terpolymere sowie Copolymere aus ein oder mehreren C1-C5-Alkylacrylaten, insbesondere C2-C4-Alkylacrylaten und Acrylsäure oder Methacrylsäure 20 (INCI-Bezeichnung: Acrylates Copolymer), insbesondere Methacrylsäure/Ethylacrylat/Butylacrylat Terpolymere. Weiterhin geeignet sind Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonat und Vinylalkanoat, insbesondere Vinylacetat/ Crotonat/Vinylneodecanoat Copolymere oder Vinylacetat/ 25 Crotonat/Vinylpropionat Copolymere(INCI-Bezeichnungen: VA/Crotonates/Vinyl Neodecanoate Copolymer bzw. VA/ Crotonates/Vinyl Propionate Copolymer).

30 Geeignete amphotere Polymere sind solche, welche neben sauren oder anionischen Gruppen als weitere funktionelle Gruppen basische oder kationische Gruppen, insbesondere primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amingruppen enthalten. Beispiele hierfür sind Copoly-

mere gebildet aus Alkylacrylamid (insbesondere Octylacrylamid), Alkylaminoalkylmethacrylat (insbesondere t-Butylaminoethylmethacrylat) und zwei oder mehr Monomeren bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester (INCI-Bezeichnung: Octylacrylamide/ Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer), wie sie zum Beispiel unter dem Handelsnamen Amphomer® oder Amphomer® LV-71 der Firma NATIONAL STARCH, USA erhältlich sind. Weitere geeignete amphotere Polymere sind Copolymere, welche gebildet sind aus mindestens einer ersten Monomerart, welche quaternäre Amingruppen aufweist und mindestens einer zweiten Monomerart, welche Säuregruppen aufweist. Beispiele für derartige Copolymere sind Copolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (INCI-15 Bezeichnung: Polyquaternium-47), wie sie beispielswiese von der Firma Calgon unter der Handelsbezeichnung Merquat® 2001 vertrieben werden, Copolymere aus Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und Acrylaten, wie sie beispielsweise von der Firma Stockhausen unter der 20 Handelsbezeichnung W 37194 erhältlich sind oder Copolymere aus Acrylamid, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Amidopropylacrylamidsulfonat und Dimethylaminopropylamin (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-43), wie sie beispielsweise von der Firma Societe Francaise 25 Hoechst unter der Handelsbezeichnung Bozequat® 4000 vertrieben werden. Geeignet sind auch Polymere mit Betaingruppen tragenden Monomeren wie z.B. Copolymere aus Methacryloylethylbetain und zwei oder mehr Monomeren von Acrylsäure oder deren einfachen Estern, bekannt unter der INCI-Bezeichnung Methacryloyl Ethyl Betaine/ Acrylates Copolymer.

Geeignete Polymere mit basischen Gruppen haben ein Molekulargewicht von vorzugsweise mindestens 50.000 g/mol, besonders bevorzugt von 100.000 bis 6.000.000 g/mol und enthalten stickstoffhaltige Gruppen wie zum Beispiel primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. Die basischen Polymere können mit geeigneten, kosmetisch verträglichen Säuren teilweise oder ganz neutralisiert sein und somit in kationischer Form vorliegen. Geeignete Säuren sind z.B. Ameisensäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Milchsäure usw. Die basische Gruppe ist entweder 10 in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren Monomeren enthalten. Das Polymer mit basischen Gruppen kann ein natürliches oder ein synthetisches Homo- oder Copolymer mit aminsubstituierten Monomereinheiten sowie gegebenenfalls mit nichtbasischen Comonomeren sein. Geeignete Polymere mit basischen Gruppen sind zum Beispiel Copolymere von aminsubstituierten Vinylmonomeren und nicht aminsubstituierten Monomeren. Aminsubstituierte Vinylmonomere sind zum Beispiel Dialkylaminoalkylacrylat, Dialkyl-20 aminoalkylmethacrylat, Monoalkylaminoalkylacrylat und Monoalkylaminoalkylmethacrylat, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie zum Beispiel C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind. 25

Nicht aminsubstituierte Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkyl- methacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylpyrrolidon, Vinylester, Vinylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

15

20

Geeignete Polymere mit kationischen Gruppen enthalten vorzugsweise quaternäre Amingruppen. Die kationischen Polymere können Homo- oder Copolymere sein, wobei die quaternären Stickstoffgruppen entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren Monomeren enthalten sind. Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit den oben genannten nicht aminsubstituierten Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete ammoniumsubstituierte Vinylmonomere sind zum Beispiel Trialkylmethacryloxyalkylammonium, Trialkylacryloxyalkylammonium, Dialkyldiallylammonium und quaternäre Vinylammoniummonomere mit cyclischen, kationische Stickstoffe enthaltenden Gruppen wie Pyridinium, Imidazolium oder quaternäre Pyrrolidone, z.B. Alkylvinylimidazolium, Alkylvinylpyridinium, oder Alyklvinylpyrrolidon Salze. Die Alkylgruppen dieser Monomere sind vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie zum Beispiel C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen.

Geeignete Polymere mit quaternären Amingruppen sind beispielsweise die im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary unter den Bezeichnungen Polyquaternium

25 beschriebenen Polymere wie Methylvinylimidazolium-chlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16), quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethyl-methacrylat Copolymer (Polyquaternium-11), Homo- und Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-6 und -7), quaternisierte Hydroxyethyl-cellulose (Polyquaternium-10) oder quaternisierte Guarderivate.

Von den kationischen Polymeren, die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, ist zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer geeignet. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon und Imidazoliminmethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcaprolactam, quaternierte Ammoniumsalze aus Hydroxyethylcellulose und einem trimethylammonium-substituierten Epoxid und Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammonium-chlorid Copolymere.

Weitere geeignete haarfestigende Polymere sind Copolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Dialkylaminoalkylmethacrylamiden, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise aus 1 bis 3 C-Atomen bestehen. Besonders bevorzugt sind Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Dimethylaminopropylmethacrylamid (DMAPMA), welches unter dem Namen Aquaflex SF-40 von ISP vertrieben wird.

Die für das erfindungsgemäße Kompakthaarspray

bevorzugten haarfestigenden Polymere sind ausgewählt
aus Copolymeren aus Acrylaten und Acrylathydroxyestern,
Copolymeren aus Methylvinylether und Alkylmonoestern
von Maleinsäure, Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylestern,

Copolymeren aus Vinylacetat und Crotonsäure, Copolymeren aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylalkanoaten,
Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure und
Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylestern und Acryloder Methacrylamiden, Polyvinylcaprolactam, Vinyl-

pyrrolidon/Vinylacetat Copolymeren, Copolymeren aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Dialkylaminoalkylacryl- oder -methacrylamiden, Schellack, Copolymeren aus Alkylacrylamiden, Alkylaminoalkylmethacrylaten und zwei oder mehr Monomeren bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester und Acrylat/Acrylamid Copolymeren und Mischungen der genannten Polymere. Besonders bevorzugt sind dabei die haarfestigenden Polymere ausgewählt aus Acrylat/Acrylamid Copolymeren, Copolymeren aus Alkylacrylamiden, Alkylaminoalkylmethacrylaten und zwei oder mehr Monomeren bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester, Copolymeren aus Vinylacetat und Crotonsäure, Copolymeren aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylalkanoaten jeweils in einer Menge von 8 bis 30 Gew.% und Polyvinylpyrrolidon/ Vinylacetat Copolymeren in einer Menge von größer 10 bis 30 Gew.%.

Das haarfestigende Polymer ist vorzugsweise in einer Menge von größer 4 Gew.\*, besonders bevorzugt von größer als 8 bis 30 Gew.\*, besonders bevorzugt von größer 10 bis 20 Gew.\* enthalten. Das Polymer ist in dem erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemisch löslich oder dispergierbar.

25

30

20

10

Als alkoholisches Lösungsmittel können C1- bis C4-Alkohole, d.h. Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und Butanol eingesetzt werden, von denen Ethanol und Isopropanol besonders bevorzugt sind. Das alkoholische Lösungsmittel ist in einer Menge von vorzugsweise 20 bis 80 Gew.%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.%, besonders bevorzugt von 50 bis 70 Gew.% enthalten.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Kompakthaarsprayproduktes ist ein unter Normalbedingungen (20°C, 1013 mbar) flüssiger, organischer Lösungsmittelzusatz, welcher sowohl die Viskosität des Haarspraykonzentrats senkt als auch den Dampfdruck des Konzentrats erhöht. Dieser Lösungsmittelzusatz wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt von 4 bis 40 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 8 bis 30 Gew. % eingesetzt. Geeignete Zusätze sind insbesondere lineare, verzweigte odr cyclische C5oder C6-Alkane oder deren Gemische, d.h. n-Pentan, Isopentan, Neopentan, n-Hexan oder die verzweigten Hexanisomere. Besonders bevorzugt sind die Pentane, insbesondere n-Pentan. Diese Zusätze verringern die Viskosität der konzentrierten Polymerzusammensetzung. Eine deutlich 15 höhere Polymerkonzentration als üblich ist wiederum erforderlich, um eine kompakte Bauweise überhaupt zu ermöglichen. Aufgrund der erniedrigten Viskosität des Haarspraykonzentrats ergeben sich verringerte Fließwiderstände bei Betätigung der Sprühpumpe, wodurch mehr Energie für die Verstäubung des Konzentrats zur Verfügung steht, was vermutlich die Ursache für eine feinere Verstäubung und die reduzierte Tröpfchengröße ist. Aufgrund der Erniedrigung des Dampfdrucks der Gesamtzusammensetzung verdampft ein Teil des Lösungs-25 mittels spontan bei Austritt aus der Sprayöffnung, was zu einer weiteren Reduzierung der Tröpfchengröße und zu einer besseren Vernebelung des Sprays führt. Der Dampfdruck des organischen Lösungsmittelzusatzes muß also höher sein als derjenige des verwendeten Lösungsmittels 30 aber niedrig genug, um sicherzustellen, dass der Zusatz unter Normalbedingungen in flüssiger Form vorliegt. Bei Verwendung von bei Raumtemperatur gasförmigen Stoffen ist aufgrund des erforderlichen Gasraums keine kompakte

30

Bauweise möglich. Außerdem haben bei Normalbedingungen gasförmige Stoffe wie die üblichen Treibmittel Propan und Butan den Nachteil, dass sie sofort bei Austritt aus der Düse verdampfen und auf dem Haar im wesentlichen nur noch das Konzentrat ankommt, welches aufgrund der Viskosität nicht ausreichend auf dem Haar verläuft.

Ein weiterer, vorzugsweise enthaltener Bestandteil des erfindungsgemäßen Kompakthaarsprayproduktes ist ein trocknungsverzögernder Lösungsmittelzusatz (a4). Ohne diesen Zusatz erfolgt eine zu schnelle Trocknung der versprühten Zusammensetzung auf dem behandelten Haar, es erfolgt nicht in ausreichendem Maße ein Verlaufen der versprühten Zusammensetzung auf dem Haar und es kann zu einem sogenannten Perlenketteneffekt kommen, bei welchem nur punktuelle Polymerablagerungen auf dem Haar beobachtet werden aber keine ausreichende Filmbildung und Vernetzung der Haare erfolgt. Als trocknungsverzögernder Zusatz wird Wasser bevorzugt. Es sind aber auch andere flüssige, die Trocknungszeit verlängernde Stoffe denkbar, beispielsweise mehrwertige Alkohole wie z.B. Glykole wie Ethylenglykol und Propylenglykole oder Glycerin oder auch längerkettige Alkohole. Der Gehalt des trocknungsverzögernden Lösungsmittelzusatzes beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 2 bis 16 Gew.%, ganz besonders bevorzugt von 4 bis 12 Gew.%.

Das erfindungsgemäße Haarspraykonzentrat kann weitere, übliche kosmetische Zusatzstoffe enthalten, zum Beispiel Weichmacher wie Glycerin, Glykol, Phtalatester oder Zitronensäureester; Duftstoffe und Parfümöle, Lichtschutzmittel, UV-Filter, haarpflegende Zusätze, Kämmbarkeitsverbesserer, Feuchthaltemittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien und Konservierungs-

stoffe in einer Menge von jeweils 0,01 bis 10 Gew.% und einer Gesamtmenge von 0,01 bis 20 Gew.%.

Der Behälter des erfindungsgemäßen Kompakthaarsprayproduktes kann aus einem beliebigen Material gefertigt sein, sofern das Material gegen den auf Grund des dampfdruckerhöhenden organischen Lösungsmittelzusatzes leicht erhöhten Innendruck ausreichend druckfest ist sowie für den organischen Lösungsmittelzusatz ausreichend diffusionsdicht ist. Geeignete Materialien 10 sind zum Beispiel die für Aerosolverpackungen üblicherweise verwendeten Metalle wie Aluminium oder Weißblech. Bevorzugt werden allerdings durchsichtige oder zumindest durchscheinende Materialien, so dass von außen die Produktkonsistenz und/oder die Füllmenge 15 sichtbar ist. Vorzugsweise ist der Produktbehälter im wesentlichen aus Polyethylenterephtalat (PET) gefertigt.

- Die für das erfindungsgemäße Kompakthaarsprayprodukt verwendete Sprühpumpe weist einen maximalen Hub von 0,12 ml, vorzugsweise von 0,075 bis 0,115 ml, besonders bevorzugt von 0,08 bis 0,11 ml auf. Weiterhin handelt es sich um eine Sprühpumpe mit einem Vordruckaufbau, d.h. bei Betätigung der Pumpe und vor Abgabe des Sprays baut sich zunächst ein Druck auf. Hierdurch wird ein feineres Zerstäuben und eine weitere Reduzierung der Tröpfchengröße erreicht.
- Im Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Haarspraykonzentrats sind an das Material, aus dem die Sprühpumpe aufgebaut ist, besondere Anforderungen zu
  stellen. Die Zylinder üblicher Sprühpumpen für Pumphaarsprays sind aus Kunststoffen wie z.B. Polypropylen,

20

die in Kontakt mit organischen Lösungsmittelzusätzen wie z.B. Pentan quellen können. Eine derartige Standardpumpe versagt nach einiger Zeit. Erfindungsgemäß kommt eine Sprühpumpe zum Einsatz, welche im Zylinderbereich im wesentlichen aus einem gegenüber dem organischen Lösungsmittelzusatz quellresistenten Material gefertigt ist. Ein derartiges Material ist beispielsweise Polyoxymethylen (POM). Eine erfindungsgemäß geeignete Sprühpumpe ist beispielsweise die Feinsprühpumpe Seaquist-Perfect PZI / 100 HVT.

Eine Belüftungsöffnung ist im Gegensatz zu üblichen Sprühpumpen nicht erforderlich, da der beim Entleeren entstehende Gasraum durch den nachverdampfenden, leicht flüchtigen organischen Lösungsmittelzusatz gefüllt wird und eine Luftzuführung nicht notwendig ist. Auch wenn das Vorhandensein einer Belüftungsöffnung aufgrund des nur sehr geringen Verlustes des organischen Lösungsmittelzusatzes akzeptabel ist, wird eine Pumpe ohne Belüftungsöffnung bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Kompakthaarsprayprodukt zeichnet sich dadurch aus, dass es die Herstellung von Haarsprays in kompakter Bauweise ermöglicht, gegenüber üblichen
25 Pumpsprays einen geringeren Nässeeffekt und kürzere Trocknungszeiten zeigt und in den Anwendungseigenschaften an diejenigen von üblichen Haarsprays herankommt, auf jeden Fall aber als neuartiger Produkttyp zwischen einem klassischen Pumphaarspray und einem klassischen
30 Aerosol-Haarspray angesehen werden kann.

Einige wesentliche Eigenschaften eines typischen, erfindungsgemäßen Kompakthaarsprayproduktes sind in der folgenden Tabelle den Eigenschaften von herkömmlichen Pumphaarsprays sowie herkömmlichen Aerosolhaarsprays gegenübergestellt.

•			
	Kompakt-	Pump-	Aerosol-
	haarspray	haarspray	haarspray
Polymergehalt	10-20 Gew.%	3-8 Gew.%	2-6 Gew.%
Packungsvolumen	60 ml	150 ml	250 ml
Anwendungsmenge	1,5 g	3,5 g	5,0 g
Anwendungen/100 ml	52	24	14
Ergiebigkeit	4-fach	2-fach	1-fach
Anwendungen/Packung	31	36	35
dv (50)	ca. 78 μm	ca. 80 $\mu$ m	ca. 39 $\mu$ m
Trockenzeit	Gut	Schlecht	Gut

Das erfindungsgemäße Kompaktspray zeichnet sich gegenüber einem herkömmlichen Pumpspray bei einer rund doppelt so grossen Ergiebigkeit durch ein wesentlich besseres Trocknungsverhalten aus, welches an dasjenige eines Aerosolhaarsprays heranreicht. Gegenüber einem herkömmlichen Aerosolspray ist die Ergiebigkeit sogar rund viermal höher.

10

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

#### Beispiele

#### Beispiel 1

# Haarspraykonzentrat:

- 20,0 g Pentan 12,0 g Acrylates/Acrylamid Copolymer (Ultrahold 8 von BASF)
  - 5,0 g Wasser
  - 1,16 g Aminomethylpropanol
- 10 0,45 g Parfüm
  - 0,36 g Dimethicone Copolyol
  - 0,36 g Triethylcitrat
  - ad 100 g Ethanol
- Das Haarspraykonzentrat wird in einen röhrenförmigen 40 ml Behälter aus durchscheinendem Polyethylenterephtalat gefüllt. Der gefüllte Behälter wird mit einer Feinsprühpumpe vom Typ Seaquist-Perfect PZ1 / 100 HVT mit einem Pumpenhub von 0,1 ml versehen.

20

#### Beispiel 2

# Haarspraykonzentrat:

- 20,0 g Pentan
- 15,0 g Acrylates/Acrylamid Copolymer

25 (Ultrahold 8 von BASF)

- 5,0 q Wasser
  - 1,45 g Aminomethylpropanol
  - 0,45 g Parfüm
  - 0,45 g Dimethicone Copolyol
- 30 0,45 g Triethylcitrat
  - ad 100 g Ethanol

Das Haarspraykonzentrat wird in einen röhrenförmigen 60 ml Behälter aus durchscheinendem Polyethylenterephtalat gefüllt. Der gefüllte Behälter wird mit einer Feinsprühpumpe vom Typ Seaquist-Perfect PZ1 / 100 HVT mit einem Pumpenhub von 0,1 ml versehen. Es wird etwa die Anwendungszahl einer 250 ml Aerosolspraydose erreicht. Für die Tröpfchengrößeverteilung wurden die folgenden Werte ermittelt:

 $dv(50) = 78 \mu m, dv(90) = 109 \mu m$ 

10

#### Beispiel 3

# Haarspraykonzentrat:

20,0 g Pentan

15 12,0 g Vinylacetat/Crotonsäure/Vinylneodecanoat Terpolymer (Resyn 28-2930, National Starch)

5,0 g Wasser

1,24 g Aminomethylpropanol.

0,45 g Parfüm

20 0,72 g Dimethicone Copolyol

ad 100 g Ethanol

Das Haarspraykonzentrat wird in einen röhrenförmigen 40 ml Behälter aus durchscheinendem Polyethylenterephtalat gefüllt. Der gefüllte Behälter wird mit einer Feinsprühpumpe vom Typ Seaquist-Perfect PZ1 / 100 HVT mit einem Pumpenhub von 0,1 ml versehen.

#### Beispiel 4

Haarspraykonzentrat:

20,0 g Pentan
15,0 g VA/Crotonates Copolymer (Resyn 28-1310,
National Starch)
5,0 g Wasser
1,55 g Aminomethylpropanol
0,45 g Parfüm
0,90 g Triethylcitrat
10 ad 100 g Ethanol

Das Haarspraykonzentrat wird in einen röhrenförmigen 60 ml Behälter aus durchscheinendem Polyethylenterephtalat gefüllt. Der gefüllte Behälter wird mit einer Feinsprühpumpe vom Typ Seaquist-Perfect PZ1 / 100 HVT mit einem Pumpenhub von 0,1 ml versehen. Es wird etwa die Anwendungszahl einer 250 ml Aerosolspraydose erreicht.

10

20

#### Patentansprüche

- 1. Kompakthaarsprayprodukt bestehend aus
  - (A) einem Haarspraykonzentrat, welches eine Viskosität aufweist, die eine gute Versprühbarkeit ermöglicht und mit einem Gehalt an
    - (a1) mindestens einem haarfestigenden Polymer,
    - (a2) einem alkoholischen Lösungsmittel für das Polymer (a1),
    - (a3) mindestens einem die Viskosität des Konzentrats senkenden und den Dampfdruck des Konzentrats erhöhenden, unter Normalbedingungen flüssigen organischen Lösungsmittelzusatz,
- 15 (B) einem druckfesten und gegenüber dem Konzentrat (A) diffusionsdichten Behälter und
  - (C) einer Feinsprühpumpe mit
    - (c1) einem Zylinderbereich aus einem gegenüber dem organischen Lösungsmittelzusatz (a3) quellresistenten Material,
    - (c2) einem maximalen Hub von 0,12 ml und
    - (c3) einem Vordruckaufbau.
- Kompakthaarsprayprodukt nach Anspruch 1, dadurch
   gekennzeichnet, dass die Konzentration an haarfestigenden Polymeren (a1) mehr als 10 Gewichtsprozent bezogen auf das Haarspraykonzentrat (A) beträgt.
- 3. Kompakthaarsprayprodukt nach Anspruch 1 oder 2,
  dadurch gekennzeichnet, dass die haarfestigenden
  Polymere ausgewählt sind aus Copolymeren aus Acrylaten und Acrylathydroxyestern, Copolymeren aus
  Methylvinylether und Alkylmonoestern von Malein-

10

15

säure, Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylestern, Copolymeren aus Vinylacetat und Crotonsäure, Copolymeren aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylalkanoaten, Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäurealkylestern und Acryl- oder Methacrylamiden, Polyvinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymeren, Copolymeren aus Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Dialkylaminoalkylacryl- oder -methacrylamiden, Schellack, Copolymeren aus Alkylacrylamiden, Alkylaminoalkylmethacrylaten und zwei oder mehr Monomeren bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester und Acrylat/Acrylamid Copolymeren und Mischungen der genannten Polymere.

- Kompakthaarsprayprodukt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die haarfestigenden Polymere ausgewählt sind aus Acrylat/Acrylamid Copolymeren,
   Copolymeren aus Alkylacrylamiden, Alkylaminoalkylmethacrylaten und zwei oder mehr Monomeren bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester,
   Copolymeren aus Vinylacetat und Crotonsäure, Copolymeren aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylalkanoaten jeweils in einer Menge von 8 bis 30 Gew.% und Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymeren in einer Menge von größer 10 bis 30 Gew.%.
- 5. Kompakthaarsprayprodukt nach einem der vorgenannten 30 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das alkoholische Lösungsmittel (a2) ausgewählt ist aus einwertigen C1- bis C4-Alkoholen und deren Gemischen.

15

20.

25

30

- 6. Kompakthaarsprayprodukt nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Lösungsmittelzusatz (a3) ausgewählt ist aus linearen, verzweigten oder cyclischen C5- bis C6-Kohlenwasserstoffen und deren Gemischen.
- 7. Kompakthaarsprayprodukt nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Lösungsmittelzusatz (a3) ausgewählt ist aus n-Pentan, Isopentan und Neopentan und deren Gemischen.
  - 8. Kompakthaarsprayprodukt nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Haarspraykonzentrat zusätzlich einen trocknungsverzögernden Lösungsmittelzusatz enthält
  - 9. Kompakthaarsprayprodukt nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der trocknungsverzögernde Lösungsmittelzusatz (a4) Wasser ist.
  - 10. Kompakthaarsprayprodukt nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der druckfeste und diffusionsdichte Behälter (B) im wesentlichen aus einem durchsichtigen oder durchscheinendem Material ist.
  - 11. Kompakthaarsprayprodukt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der druckfeste und diffusions-dichte Behälter (B) im wesentlichen aus Polyethylenterephtalat ist.
    - 12. Kompakthaarsprayprodukt nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Zylinderbereich der Feinsprühpumpe mit Vordruckaufbau

- (C) Polyoxymethylen als quellrestistentes Material enthält.
- 13. Kompakthaarsprayprodukt nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hub der Feinsprühpumpe mit Vordruckaufbau (C) maximal 0,11 ml beträgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

renational Application No rCT/EP 01/00958

A. CLASSIFI	A61K7/06 A61K7/11 A61K7/00		
	. * *		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC	
B. FIELDS S	SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification	n symbols)	
IPC 7	A61K		
	on searched other than minimum documentation to the extent that si	ich documents are included in the fields se	arched
	·		
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)	
EPO-Int	ternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to daim No.
			1–13
Х	DE 39 41 572 A (WELLA AG) 20 June 1991 (1991-06-20)		1-13
	cited in the application		
	page 1. line 37-55	·	·
	page 2, line 33 - line 43 page 4 -page 5; examples		
		FT 41 \	1–13
X	US 5 626 835 A (MALAWER EDWARD G 6 May 1997 (1997-05-06)	E! AL)	1-13
	column 1, line 53 -column 2, line	e 10	
	table 1		8
	table 4		
Α	US 5 032 387 A (HILL IRA D ET A	L)	10,11
Ì	16 July 1991 (1991-07-16) column 5, line 39 - line 57	- E	
1	Corumn 5, Trie 55		
· ·			
	ther documents are tisted in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
	alegories of cited documents:	"T" later document published after the into or priority date and not in conflict with	ine application dui
consi	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance	cited to understand the principle or tr invention	
filing		"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the de-	t be considered to
which	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is caled to establish the publication date of another on or other special reason (as spectfied)	"Y" document of particular relevance; the	claimed invention
*O* docum	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or remains	document is combined with one or ments, such combination being obvious	ore other such docu-
'P' docum	nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	in the art.  *&" document member of the same paten	t family
	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report
	9 July 2001	17/07/2001	¥.
Name and	d mailing address of the ISA	Authorized officer	
ļ.	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	-	
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Simon, F	

PCT/01/00958

#### ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

Continuation of box I.2

Claims Nos. 1-13 (in part)

Claims nos. 1-13 relate to a product which is characterized by a desireable feature or property, i.e. good sprayability.

From the description it can be assumed that the technical problem which provided the basis for the invention was to provide a hair spray product which is sufficient in terms of application qualities and yield for a conventional packaging size of 250 ml (page 2), said yield being comparable with respect to conventional pump hair sprays but requiring only a fraction of the packaging volume in comparison therewith, wherein the inventive hairspray has the application qualities but not all the disadvantages of a conventional hairspray and exhibits good sprayability. Since the hairspray concentrate is characterized by this result, only the aim of the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1. Moreover, terms such as a good sprayability wherein the invention which is to be achieved is cited in Claim no. 1.

The same applies to feature (a3): since the viscosity of mixture (a1) and (a2) on their own would seem to be inadequate, it is necessary to add a solvent to reduce the viscosity of said mixture and to increase the vapour pressure of the concentrate. The technical feature (a3) is exlusively defined by the result which is to be achieved without citing a solution to this technical problem in Claim no. 1.

The patent claims include therefore all products which exhibit this imprecisely defined feature or property. However, only a limited number of such products are supported by the description according to the terms of Article 5 PCT in the patent application. In the present case, the patent claims lack the appropriate support or the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. In addition, the patent claims also lack clarity as required under Article 6 PCT, whereby an attempt is made in said claims to define the product by the respectively desired result. The lack of clarity also here is such that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. For this reason, the search was directed at parts of the claims that seem to be clear, supported and disclosed according to the above-mentioned terms, i.e. the parts relating to the products cited in Claim No. 1 containing such compositions which exhibit a

- -kinematic concentrate viscosity, measured with a rotation viscosimeter RheoStress 100 from the Haake company at a termperature of 25 °C and a shear differential of 0.5-1400 s-1, maximum10 mm2/s (description page 5, line 20 page 6, line 2)
- contain branched or cyclic C5 or C6 akanes as a solvent additive (description pag 15, lines 1-14).

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e)PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/01/00958

# ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ernational Application No PCT/EP 01/00958

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3941572	A	20-06-1991	BR 9007079 A DE 59001714 D WO 9108730 A EP 0460123 A ES 2037653 T JP 4504580 T	10-12-1991 15-07-1993 27-06-1991 11-12-1991 01-07-1993 13-08-1992
US 5626835	Α	06-05-1997	NONE	
US 5032387	<b>A</b>	16-07-1991	JP 63190817 A US 5057310 A US 5009881 A US 5057309 A US 5057308 A US 5057307 A	08-08-1988 15-10-1991 23-04-1991 15-10-1991 15-10-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen PCT/EP 01/00958

A. KLASSIF	A61K7/06 A61K7/11 A61K7/00		
IPK 7	A61K//06 A61K//11 A61K//00		
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	ikation und der IPK	
B. RECHER	CHIERTE GEBIETE er Mindestprüfstoff (Klassitikationssystem und Klassitikationssymbole	)	
IPK 7	A61K	•	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprütstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe	it diese unter die recherchierten Gebiete I	allen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nan	ne der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)
	ternal, WPI Data, PAJ		
-	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröttentlichung, soweit erforderlich unter Angabe o	ter in Betracht kommenden Teile	Betr, Anspruch Nr.
x	DE 39 41 572 A (WELLA AG)		1-13
	20. Juni 1991 (1991-06-20) in der Anmeldung erwähnt	٠.	
	Seite 1. Zeile 37-55		
	Seite 2. Zeile 33 - Zeile 43		
-	Seite 4 -Seite 5; Beispiele		
x	US 5 626 835 A (MALAWER EDWARD G	ET AL)	1-13
1	6. Mai 1997 (1997-05-06)	le 10	
	Spalte 1, Zeile 53 -Spalte 2, Zeil Tabelle 1	6 10	(Y)
Ì	Tabelle 4		
١.	US 5 032 387 A (HILL IRA D ET AL	<b>)</b>	10,11
A	16. Juli 1991 (1991-07-16)		
	Spalte 5, Zeile 39 - Zeile 57	•	
1	·		
₩ <sub>e</sub>	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Inehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
Besonde	ere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T' Spälere Veröffentlichung, die nach den oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	I WOTUETI ISTUTUTUM GOT
aber	fentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundellegenden Prinzips	
I Anm	s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen leidedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist	utuno: die beanspruchte Edindung
	fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er- einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentli erfinderischer Tätigkeit beruhend betr	SCUIEI MELDELL
ande soli	eren im Recherchenbencht genannten Veronentlichting belegt werden i oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	kann nicht als auf erfinderischer Tatig	Leiner oder mehreren anderen
100 110-1	gelührt) fitentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung. Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht.	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachman	I A GLOSHOUSING CHECKING AND GIVE
I BEN MARK	Benutzung, eine Ausstellung oder anbeie wachtannen bezeit Hentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach n beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	n Patentfamilie ist
	es Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts
	9. Juli 2001	17/07/2001	
Name un	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Simon, F	

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-13 (teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1-13 beziehen sich auf ein Produkt charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich eine gute Versprühbarkeit. Aus der Beschreibung geht hervor, dass das technische Problem, das der vorliegenden Erfindung zur Grunde lag, in der Bereitstellung eines Haarsprayprodukts lag, das sowohl in den Anwendungseigenschaften als auch in der Ergiebigkeit an Aerosolsprays in den üblichen Packungsgrößen um 250 ml heranreicht (Seite 2) und gegenüber üblichen Pumphaarsprays bei vergleichbarer Ergiebigkeit mit einem Bruchteil des Verpackungsvolumen auskommt, in den Anwendungseigenschaften aber nicht die Nachteile der üblichen Pumphaarsprays hat (Seite 3), d.h. in der Tat, ein Haarsprayprodukt zur Verfügung zu stellen, das eine gute Versprühbarkeit aufweist. Da das Haarspraykonzentrat durch dieses zu erreichende Ergebnis gekennzeichnet wird, wird lediglich die zu lösende Aufgabe im Anspruch 1 angegeben. Darüber hinaus haben Begriffe, wie "eine gute Versprühbarkeit", "Haarpspraykonzentrat", "Kompakthaarsprayprodukt", keine allgemein anerkannte Bedeutung. Das gleiche gilt auch für das Merkmal (a3): da die Mischung (a1) und (a2) allein, allem Anschein nach, keine adäquate Viskosität aufweist, ist die Zugabe eines Lösungsmittelzusatzes erforderlich, der die Viskosität dieser Mischung senkt und den Dampfdruck des Konzentrats erhöht. Das technische Merkmal (a3) wird lediglich durch das zu erreichende Ergebnis definiert, ohne dass eine Lösung zu diesem technischen Problem im Anspruch 1 angeben wird. Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte, die diese ungenau definierte Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Art. 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Produkte etc. liefert. Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Dessenungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Art. 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, das Produkt über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die im Anspruch 1 angegebenen Produkte, enthaltend solche Zusammensetzungen, die: - eine kinematische Viskosität des Konzentrats, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter RheoStress 100 der Firma Haake bei einer Temperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  und einem Schergefälle von 0,5 bis 1400 s-1, von maximal 10 mm2/s aufweisen (Beschreibung, Seite 5, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 2) - als Lösungsmittelzusatz, lineare, verzweigte oder cyclische C5 oder C6 Alkane, enthalten (Beschreibung, Seite 15, Zeilen 1 bis 14).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler

#### **WEITERE ANGABEN**

#### PCT/ISA/ 210

Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

Seite 2 von 2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen. ungen, die zur selben Patentfamilie gehören

mationales Aktenzeichen PCT/EP 01/00958

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Milglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE	3941572	A.	20-06-1991	BR DE WO EP ES JP	9007079 A 59001714 D 9108730 A 0460123 A 2037653 T 4504580 T	10-12-1991 15-07-1993 27-06-1991 11-12-1991 01-07-1993 13-08-1992
US	5626835	Α .	06-05-1997	KEINE		
US	5032387	A	16-07-1991	JP US US US US	63190817 A 5057310 A 5009881 A 5057309 A 5057308 A 5057307 A	08-08-1988 15-10-1991 23-04-1991 15-10-1991 15-10-1991